



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월17일

(11) 등록번호 10-1537827

(24) 등록일자 2015년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 5/092 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) C08L 43/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7003201

(22) 출원일자(국제) 2008년07월07일
심사청구일자 2013년05월27일

(85) 번역문제출일자 2010년02월12일

(65) 공개번호 10-2010-0037631

(43) 공개일자 2010년04월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/069289

(87) 국제공개번호 WO 2009/012069

국제공개일자 2009년01월22일

(30) 우선권주장

60/949,605 2007년07월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP57023650 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

와서맨 에릭 피
미국 08525 뉴저지주 호프웰 페더베드 레인 110차우드하리 바라트 아이
미국 08540 뉴저지주 프린스턴 미셸 코트 14

(74) 대리인

양영준, 김영

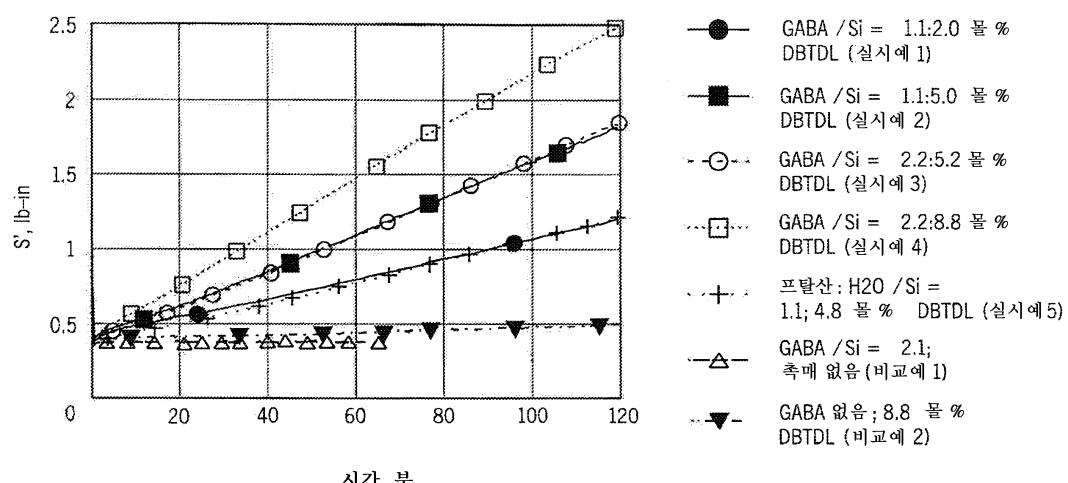
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 유기 화합물의 폐환 탈수 반응을 통한 폴리올레핀의 수분 가교를 위한 물의 동일계 생성 방법

(57) 요 약

본 발명에 따라 가수분해성 기를 갖는 1종 이상의 공중합체를 포함하는 중합체 수지, 아미노산 또는 디카르복실산 물-생성 유기 화합물, 및 금속 원자, 및 알킬옥시 및 카르복실레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 리간드를 포함하는 촉매를 포함하는 조성물을 사용하여 폐환 탈수 반응을 통한 물의 동일계 생성을 통해 수분-경화된 물품을 형성한다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 가수분해성 기를 갖는 1종 이상의 공중합체를 포함하는 중합체 수지,
(B) 아미노산 또는 아믹산 물-생성 유기 화합물, 및
(C) 납, 코발트, 철, 니켈, 아연, 티타늄, 알루미늄 및 주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원자, 및 알
킬옥시 및 카르복실레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 리간드를 포함하는 촉매
를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 가수분해성 기가 실란 관능기인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 공중합체가 비닐트리알콕시실란과 1종 이상의 다른 단량체의 중합 생성물인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 다른 단량체가 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 메틸 메타크릴레이트 또는 비닐 아세테이트 중 하나
이상으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 비닐트리알콕시실란이 모든 단량체를 기준으로 0.1 내지 5 몰%의 양으로 존재하는 것인
조성물.

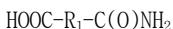
청구항 6

제1항에 있어서, 물-생성 유기 화합물이 하기 화학식 1의 아미노산 또는 하기 화학식 2의 아믹산 중 적어도 하
나인 조성물.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식에서,

R_1 은 2개의 말단 치환기 사이에 존재하는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 디라디칼이다.

청구항 7

제1항에 있어서, 촉매가 디부틸주석 디라우레이트 또는 디스타녹산인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 촉매가 디부틸주석 디라우레이트인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 물-생성 화합물이 가수분해성 기 1몰 당 0.1 내지 4몰의 물을 제공하기에 충분한 양으로 존재

하는 것인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 촉매가 가수분해성 기의 물을 기준으로 0.1 대지 20 몰%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로는 수분-경화된 수지, 보다 구체적으로는 수분 경화를 수행하기 위한 물의 동일계 생성을 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수분-경화된 수지는 오늘날 케이블 절연체에 있어서 가교된 폴리올레핀 시장의 상당 부분을 차지한다. 그것은 일반적으로 얇은 구조의 물품에 제한되는데, 이는 가교 화학이 중합체가 중합체의 융점 미만의 온도에서 환경으로부터 수분을 흡수할 것을 필요로 하고, 반결정성 소수성 중합체를 통한 물의 확산이 매우 느리기 때문이다. 제조 전 물의 직접 첨가는 (a) 그것이 폴리에틸렌의 압출에 적합한 온도에서 비등하고; (b) 그의 폴리올레핀 중

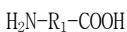
용해도가 매우 낮으며; (c) 포화점 초과에서 중합체에 포획된 물은 상 분리되어 공극 및 매우 불균일한 가교 밀도로 인한 결함을 초래할 수 있기 때문에 비실용적이다. 또한, 다량의 자유수는 조기 가교를 야기할 수 있다. 요망되는 것은 폴리올레핀 물품에서 시간이 지남에 따라 물을 생성하지만 물품의 압출 동안 조기 가교를 야기하지 않는 방법이다.

발명의 내용

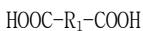
[0003] 일 실시양태에서, 본 발명은 가수분해성 기를 갖는 1종 이상의 공중합체를 포함하는 중합체 수지, 아미노산, 아믹산 또는 디카르복실산 물-생성 유기 화합물, 및 금속 원자, 및 알킬옥시 및 카르복실레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 리간드를 포함하는 촉매를 포함하는 조성물이다.

[0004] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 가수분해성 기를 갖는 1종 이상의 공중합체를 포함하는 중합체 수지, 하기 화학식 1의 아미노산 또는 하기 화학식 2의 디카르복실산 또는 하기 화학식 3의 아믹산 중 적어도 하나인 물-생성 유기 화합물, 및 금속 원자, 및 알킬옥시 및 카르복실레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 리간드를 포함하는 촉매를 포함하는 조성물이다.

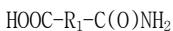
[0005] <화학식 1>



[0007] <화학식 2>



[0009] <화학식 3>



[0011] 상기 식에서,

[0012] R_1 은 2개의 말단 치환기 사이에 존재하는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 디라디칼이다.

[0013] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 가수분해성 기를 갖는 1종 이상의 공중합체를 포함하는 중합체 수지, 아미노산 또는 디카르복실산 또는 아믹산 물-생성 유기 화합물, 및 금속 원자, 및 알킬옥시 및 카르복실레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 리간드를 포함하는 촉매를 포함하는 조성물을 물품으로 형성하는 단계 및 상기 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 수분-경화된 물품의 형성 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 각종 실시예 및 비교예에 대한 토크 대 경화 시간 프로필을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 조성물은 가수분해성 기를 갖는 1종 이상의 공중합체, 아미노산 또는 디카르복실산 또는 아믹산 물-생성 유기 화합물 및 촉매를 포함한다.

[0016] 특정 유기 분자를 수분-경화성 중합체에 첨가함으로써, 허용되지 않는 높은 가교 밀도없이 용융 중합체를 성형하기에 충분한 긴 시간 동안 폐환 탈수 반응에 의해 물이 생성될 수 있다. 이러한 반응은 아미노산의 락탐으로의 폐환, 아믹산의 시클릭 이미드로의 폐환 및 이산의 시클릭 무수물로의 폐환을 포함한다. 놀랍게도, 본 발명자들은 일반적으로 (수분-유도 가교를 위한 부위를 제공하기 위한 목적으로) 직접 공중합 또는 그레프팅에 의해 폴리올레핀에 도입된) 트리메톡시실릴기의 하이드로축합(hydrocondensation)을 촉진시키기 위해 선택된 촉매를 생성하는 폐환 반응도 촉진시킨다는 것을 발견하였다. 따라서, 물의 생성 속도 및 그의 온도 의존성을 촉매, 촉매 농도 및 물-생성 화합물의 선택을 통해 조절할 수 있다. 또한, 가교 정도를 수지의 실란 함량 및 물-생성 화합물의 농도를 통해 조절할 수 있다. 본 발명의 다른 이점은 상기한 물-생성 반응의 생성물, 즉 락탐 또는 무수물이 수분의 무기 공급원, 예컨대 염 수화물과 달리, 비이온성 물질이라는 사실에 의해 제공된다. 따라서, 전하 농축 또는 유전 손실로 인한 파괴와 관련된 전기적 문제를 훨씬 덜 유발할 것으로 예상할 수 있다.

[0017] 용융 또는 고체 상태에서 경화되고 약 2 mm보다 두꺼운 가수분해성 기를 갖는 임의의 공중합체가 이와 같은 경화 기술에 이로울 것이다. 대다수의 중합체가 에틸렌 또는 임의의 다른 올레핀으로부터 유도될 필요없으며, 예

를 들어 시클릭 에스테르 또는 에테르로부터 유도될 수 있다. 또한, 상기 기술은 중합체 발포체, 필름, 섬유, 신발, 파이프 등의 제조에 유용할 수 있다.

[0018] 가수분해성 기를 갖는 공중합체는 가장 전형적으로는 실란 관능성 공중합체이다. 실란 관능기를 갖는 중합체는 당업계에 널리 공지되어 있다. 이러한 중합체는 적합한 베이스 단량체와 반응성 실란 화합물의 공중합에 의해 또는 실란-함유 분자를 중합체 사슬의 골격에 그래프팅시키는 다수의 방법 중 하나에 의해 제조될 수 있다. 전형적인 적합한 베이스 단량체 (또는 중합체 사슬 골격을 생성하기 위한 단량체)로는, 예를 들어 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 메틸 메타크릴레이트, 또는 비닐 아세테이트 중 하나 이상, 보다 전형적으로는 에틸렌을 들 수 있다. 반응성 실란 화합물은 하나 이상의 가수분해성 기를 갖는 불포화 실란 화합물일 수 있다. 전형적인 반응성 실란 화합물은 알케닐 기, 예컨대 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 γ -(메트)아크릴옥시 알릴, 및 가수분해성 기, 예컨대 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시 또는 히드로카르빌아미노 기를 포함한다. 가수분해성 기의 특정 예로는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로페오닐옥시 및 알킬아미노 또는 아크릴아미노 기를 들 수 있다. 보다 전형적으로는, 반응성 실란 화합물은 비닐트리알콕시실란이다. 적합한 반응성 실란은 비닐 트리메톡시실란이다. 실란 관능기를 갖는 중합체의 제조 방법의 예는 미국 특허 제3,646,155호; 제6,420,485호; 제6,331,597호; 제3,225,018호; 및 제4,574,133호에 개시되어 있으며, 상기 문현 모두는 본원에 참고로 포함된다. 또한 실란 관능기를 갖는 중합체는 시판되고 있으며, 예를 들어 다우 케미칼 컴파니(Dow Chemical Co.)로부터 입수 가능한 SI-LINK(상표명) 에틸렌-비닐트리메톡시실란 공중합체이다.

[0019] 일 실시양태에서, 가수분해성 기를 갖는 공중합체는 공중합 또는 라디칼 그래프팅을 통해 생성된 에틸렌과 비닐 트리알콕시실란 (여기서, 알콕시기는 R_2O 이고, R_2 는 탄소 원자 1 내지 8개의 알킬기임)의 공중합체이다. 적합한 이러한 중합체의 예는 에틸렌-비닐트리메톡시실란 공중합체이다. 비닐알콕시실란 함량은 모든 단량체를 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%이어야 한다.

[0020] 축합 메카니즘을 통해 고리 구조를 형성할 수 있는 아미노산, 아믹산 및 디카르복실산이 물-생성 화합물에 적합하다. 전형적으로, 물-생성 유기 화합물은 하기 화학식 1의 아미노산 또는 하기 화학식 2의 디카르복실산 또는 하기 화학식 3의 아믹산 중 적어도 하나이다.

[0021] <화학식 1>

[0022] H_2N-R_1-COOH

[0023] <화학식 2>

[0024] $HOOC-R_1-COOH$

[0025] <화학식 3>

[0026] $HOOC-R_1-C(O)NH_2$

[0027] 상기 식에서,

[0028] R_1 은 2개의 말단 치환기 사이에 존재하는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 디라디칼이다.

[0029] 적합한 물-생성 유기 화합물의 예로는 γ -아미노부티르산(GABA), 프탈산, 프탈아믹산 및 숙신아믹산을 들 수 있다. 물-생성 화합물은 실란 치환기 1몰 당 약 0.05 내지 약 4몰의 물을 제공하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다.

[0030] 수분-경화 촉매는 실란 축합 가교 반응 및 물을 생성하는 폐환 반응을 모두 촉진시키는 임의의 화합물일 수 있다. 일반적으로, 이러한 촉매는 금속 원자, 및 알킬옥시 및 카르복실레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 리간드를 포함한다. 놀랍게도, 본 발명자들은 일반적으로 (수분-유도 가교를 위한 부위를 제공하기 위한 목적으로 직접 공중합 또는 그래프팅에 의해 폴리올레핀에 도입된) 트리메톡시실릴기의 하이드로축합을 촉진시키기 위해 선택된 촉매가 물을 생성하는 폐환 반응도 촉진시킨다는 것을 발견하였다. 이러한 전형적인 수분-경화 촉매는 당업계에 널리 공지되어 있으며, 예를 들어 유기 염기, 카르복실산 및 유기금 속 화합물을 포함한다. 일반적으로, 적합한 촉매는 다음의 화합물군 중 하나에 속한다:

[0031] <화학식 4>

[0032] $R_2Sn(O_2C-R')_2$

- [0033] (상기 식에서,
- [0034] R, R'은 알킬 또는 아릴기임)
- [0035] <화학식 5>
- [0036] $R_2Sn(OR')(OR'')$
- [0037] (상기 식에서,
- [0038] R, R'은 알킬기이고, R''은 알킬기 또는 수소 원자일 수 있음)
- [0039] <화학식 6>
- [0040] $R_2(R'0)Sn-0-Sn(OR')R_2$
- [0041] (상기 식에서,
- [0042] R은 알킬기이고, R'은 알킬 또는 카르복실 ($R-C=O$) 기 또는 수소 원자임).
- [0043] 가장 전형적으로, 수분-경화 촉매는 납, 코발트, 철, 니켈, 아연, 티타늄, 알루미늄 또는 주석, 바람직하게는 주석의 1종 이상의 유기금속 화합물 또는 착물, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트 또는 디스타녹산이다. 특정 촉매로는, 예를 들어 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 말레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디옥토에이트, 디부틸주석 디도데카노에이트, 주석 아세테이트, 주석 옥토에이트, 납 나프테네이트, 아연 카프릴레이트, 티타늄 알콕시드, 알루미늄 알콕시드 및 코발트 나프테네이트를 들 수 있다. 이러한 촉매는 시판되고 있다. 촉매는 실란 치환기를 기준으로 약 0.1 내지 약 20 몰%의 농도로 존재하여야 한다.
- [0044] 성분들을, 혼합물을 완전히 균질화시키기에 충분하지만 물질을 겔화시키기에는 불충분한 온도 및 시간 동안 혼합한다. 촉매를 물-생성 화합물 전후에 첨가할 수 있다. 전형적으로, 성분들을 용융-혼합 장치에서 함께 혼합한다. 그 후, 혼합물을 최종 물품으로 성형한다. 배합 및 물품 제조 온도는 중합체의 융점 초과 약 250°C 미만이어야 한다.
- [0045] 일부 실시양태에서, 촉매 또는 수분-형성 화합물 중 어느 하나 또는 둘다를 예비혼합된 마스터배치로서 첨가한다. 이러한 마스터배치는 일반적으로 화합물을 불활성 가소성 수지, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌으로 분산시킴으로써 형성된다. 마스터배치는 용융 배합 방법에 의해 용이하게 형성된다.
- [0046] 그 후, 형성된 물품은, 중합체의 융점 미만의 온도에서 물품이 목적하는 가교도에 이를 때까지 경화된다. 일반적으로, 경화는 주위 온도 또는 승온에서 수행되지만, 경화 온도는 0°C를 초과하여야 한다.
- [0047] 일부 실시양태에서, 조성물은 비-수분 경화성 중합체 수지를 더 함유할 수 있다. 이러한 수지는 촉매 및/또는 수분-형성 화합물을 위한 담체로서 (예를 들어, 마스터배치 방법), 희석제로서, 다른 가교 반응에서의 반응물로서 (예를 들어, 자유-라디칼 가교), 또는 조성물에 특정 물성을 제공하기 위해 (예를 들어, 엘라스토머 수지를 첨가하여 탄성 또는 내충격성을 제공함) 도입될 수 있다. 이러한 비-수분 경화성 수지는 경화된 조성물의 강도를 바람직하지 않은 정도로 감소시키지 않는 양으로 첨가되어야 한다. 상한은 용도 특이적이지만, 당업자는 이러한 컷-오프(cut-off) 점을 결정하는데 경험이 있다. 일반적으로, 이러한 수지의 양은 약 40% 미만일 것이다.
- [0048] 조성물은 활석, 칼슘 카르보네이트, 유기점토, 유리 섬유, 대리석 가루, 시멘트 가루, 장석, 실리카 또는 유리, 품드 실리카, 실리케이트, 알루미나, 각종 인 화합물, 브롬화암모늄, 안티몬 트리옥시드, 아연 옥시드, 아연 보레이트, 바륨 슬레이트, 실리콘, 알루미늄 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 티타늄 옥시드, 유리 미소구체, 백악, 운모, 점토, 규화석, 암모늄 옥타몰리브레이트, 팽창성 화합물, 팽창가능한 흑연 및 이들의 혼합물을 비롯한 다른 난연제 및 충전제를 함유할 수 있다. 충전제는 다양한 표면 코팅 또는 처리제, 예컨대 실란, 지방산 등을 함유할 수 있다. 할로겐화 유기 화합물은 할로겐화 탄화수소, 예컨대 염소화 파라핀, 할로겐화 방향족 화합물, 예컨대 펜타브로모톨루엔, 테카브로모디페닐 옥시드, 테카브로모디페닐 에탄, 에틸렌-비스(테트라브로모프탈이미드), 테클로란 플러스 및 다른 할로겐-함유 난연제를 포함한다. 당업자는 조성물의 목적하는 성능에 따라 적절한 할로겐 제제를 인지하고 선택할 것이다. 조성물은 다양한 다른 첨가제를 더 포함할 수 있다. 퍼옥시드 및 자유-라디칼 개시제를 수지의 가교를 위해 첨가할 수 있다.
- [0049] 조성물은 본 발명의 조성물의 목적하는 물리적 또는 역학적 특성에 영향을 미치지 않을 정도로 다른 첨가제, 예를 들어 산화방지제 (예를 들어, 헌더드 폐놀, 예컨대 이르가녹스(IRGANOX; 상표명) 1010, 시巴斯페셜티 캐미칼

즈(CibaSpecialty Chemicals)의 등록상표), 포스파이트(예를 들어, 이르가포스(IRGAFOS; 상표명) 168, 시바스페셜티 케미칼즈의 등록상표), UV 안정화제, 클링(cling) 첨가제, 광 안정화제(예컨대, 헌더드 아민), 가소제(예컨대, 디옥틸프탈레이트 또는 에폭시드화 대두유), 열 안정화제, 이형제, 점착부여제(예컨대, 탄화수소 점착부여제), 왁스(예컨대, 폴리에틸렌 왁스), 가공 보조제(예컨대, 오일, 유기산, 예컨대 스테아르산, 유기산의 금속염), 가교제(예컨대, 퍼옥시드 또는 실란), 착색제 또는 안료, 및 다른 난연성 첨가제를 함유할 수 있다. 상기 첨가제는 당업자에게 공지된 기능상 등가량, 일반적으로 조성물의 총중량을 기준으로 약 65 중량% 이하의 양으로 사용된다.

[0050] <실시예>

실시예 1. 1.5 중량% 비닐트리메톡시실란(VTMS)을 함유하는 에틸렌과 VTMS의 공중합체의 펠렛화된 샘플(41.3 g)을 128°C 및 25 RPM의 설정점을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 4분 후에 γ -아미노부티르산(GABA) 0.454 g을 첨가하고, 그 후 10분 후에 디부틸주석 디라우레이트(DBTDL) 0.052 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 120 내지 125°C 범위였다. 추가의 4분 후에, 혼합기를 중지시키고, 배합된 물질을 혼합기로부터 제거하여 고화시켰다. 조성물의 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션(excursion)으로 진동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.45 lb-in 및 62분 후에 0.81 lb-in이었다.

실시예 2. 실시예 1로부터 동일한 공중합체의 샘플(41.3 g)을 실시예 1에서와 같은 설정을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 1분 후에 GABA 0.471 g을 첨가하고, 그 후 3분 후에 DBTDL 0.133 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 118 내지 123°C 범위였다. 추가의 5분 후에, 물질을 혼합기로부터 제거하고, 고화시켰다. 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션으로 진동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.47 lb-in 및 60분 후에 1.09 lb-in이었다.

실시예 3. 실시예 1로부터 동일한 공중합체의 샘플(41.5 g)을 실시예 1에서와 같은 설정을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 1분 후에 GABA 0.935 g을 첨가하고, 그 후 2분 후에 DBTDL 0.133 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 120 내지 123°C 범위였다. 5분 후에, 물질을 혼합기로부터 제거하고, 고화시켰다. 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션으로 진동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.45 lb-in 및 62분 후에 1.10 lb-in이었다.

실시예 4. 실시예 1로부터 동일한 공중합체의 샘플(40.6 g)을 실시예 1에서와 같은 설정을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 3분 후에 GABA 0.918 g을 첨가하고, 그 후 3분 후에 DBTDL 0.228 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 118 내지 123°C 범위였다. 10분 후에, 물질을 혼합기로부터 제거하고, 고화시켰다. 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션으로 진동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.50 lb-in 및 62분 후에 1.50 lb-in이었다.

실시예 5. 실시예 1로부터 동일한 공중합체의 샘플(41.6 g)을 실시예 1에서와 같은 설정을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 7분 후에 프탈산 0.794 g을 첨가하고, 그 후 3분 후에 DBTDL 0.128 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 122°C에서 유지시켰다. 5분 후에, 물질을 혼합기로부터 제거하고, 고화시켰다. 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션으로 진동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.42 lb-in 및 62분 후에 0.79 lb-in이었다.

비교예 1(촉매 배제). 실시예 1로부터 동일한 공중합체의 샘플(41.3 g)을 실시예 1에서와 같은 설정을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 3분 후에 GABA 0.919 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 112 내지 123°C 범위였다. 5분 후에, 물질을 혼합기로부터 제거하고, 고화시켰다. 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션으로 진동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.38 lb-in 및 62분 후에 0.38 lb-in이었다.

비교예 2(물-생성 화합물 배제). 실시예 1로부터 동일한 공중합체의 샘플(41.5 g)을 실시예 1에서와 같은 설정을 갖는 이축 혼합기에 첨가한 후, 3분 후에 DBTDL 0.233 g을 첨가하였다. 혼합 공정 동안, 온도는 116 내지 123°C 범위였다. 6분 후에, 물질을 혼합기로부터 제거하고, 고화시켰다. 샘플(4 내지 6 g)을 2개의 비-상호

작용 필름 시트 사이에서 원반으로 압축하고, 140°C 하에 100 RPM 및 0.5° 익스커션으로 전동 유변물성 측정법에 의해 분석하였다. 이러한 샘플에 의해 나타난 토크는 5분 후에 0.40 lb-in 및 62분 후에 0.45 lb-in이었다.

[0058]

실시예 및 비교예 모두에 대한 토크 대 시간 프로필이 도 1에 도시되어 있다.

[0059]

이들 실시예는 비닐트리메톡시실란 공중합체, 아미노산 또는 프탈산 및 유기금속 촉매의 조합이 140°C에서 상당한 가교를 유도한다는 것을 나타낸다. 실시예 1과 실시예 2 및 실시예 3과 실시예 4의 비교는 존재하는 촉매의 양의 증가에 대해 1시간 토크 값이 증가함을 보여준다. 실시예 2와 실시예 3의 비교는, 일정한 촉매 농도에서 1시간 토크가 존재하는 GABA의 양의 증가에 비교적 민감하지 않다는 것을 보여준다. 실시예 5와 실시예 2의 비교는, 대략 동일한 물 농도에서 GABA가 프탈산보다 더 높은 1시간 토크값을 제공한다는 것을 보여준다.

도면

도면1

